

новке, аналогичной описанной в работе [4]. Для исследования использовались образцы оловоорганических соединений с содержанием суммы примесей  $\leq 1 \cdot 10^{-3}\%$ .

Давление насыщенного пара несимметричных алкильных соединений олова, способных при нагревании диспропорционировать, определялось методом газо-жидкостной распределительной хроматографии (ГЖХ). Давление пара вычислялось из хроматографических данных по уравнению

$$\lg p = -\lg \tau - \frac{a_1 + b_1 n_c}{RT} + \lg RT + a_2 + b_2 n_c,$$

в котором  $p$  — давление насыщенного пара изучаемого соединения,  $\tau$  — время удерживания этого соединения,  $n_c$  — число атомов углерода в молекуле,  $T$  — абсолютная температура,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  — константы для членов данного гомологического ряда.

Обработанные методом наименьших квадратов результаты экспериментов представлены уравнениями вида

$$\lg p = A/T + B. \quad (1)$$

Коэффициенты  $A$  и  $B$  в уравнении (1) для изученных алкильных соединений олова представлены в таблице. Проведено сравнение полученных результатов с литературными данными.

Статья полностью депонирована в ВИНТИ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Умилиш, Ю. Н. Циновой, Г. Г. Девятых, Ж. физ. химии, **42**, 2320, 1968.

Поступила  
30.X.1968

УДК 541.123

### РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР В СИСТЕМАХ, ОБРАЗОВАННЫХ ТРЕХХЛОРИСТЫМ БОРОМ С НЕКОТОРЫМИ МИКРОПРИМЕСЯМИ

*Г. Г. Девятых, И. А. Зеляев, В. М. Степанов, Н. Х. Агмулов*

Исследовано равновесие жидкость — пар в растворах хлора, фосгена, дихлорметана и хлороформа в треххлористом боре в интервале концентраций от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  мол.%. Установлено, что в системе треххлористый бор — хлор имеет место отрицательное отклонение от закона Рауля, в остальных — положительное.

Для систем треххлористый бор — фосген и треххлористый бор — дихлорметан исследована зависимость коэффициента распределения от температуры и вычислена теплота растворения. Проведено сравнение с экспериментальными данными результатов расчета коэффициента активности по теории Гильдебранда и по методике, следующей из теории «свободного» объема. Показано, что в последнем случае согласие теории с экспериментом более удовлетворительное и, кроме того, ей подчиняются системы с отрицательным отклонением от закона Рауля.

Статья полностью депонирована в ВИНТИ.

Поступила  
17.XII.1968

УДК 536.423:546.131 + 546.682

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИМЕРИЗАЦИИ ГАЗООБРАЗНОГО ТРИХЛОРИДА ИНДИЯ

*О. Н. Комшилова, Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко*

Проведено тензиметрическое исследование процессов в ненасыщенном паре трихлорида индия. Измерения молекулярного веса в ненасыщенном паре проводили при температурах до  $1000^\circ\text{C}$  и давлениях до 2 атм. статическим методом с мембранным нуль-манометром, изготовленным из оптического кварца. Безводный трихлорид индия синтезировали непосредственно в мембранной камере нуль-манометра из навесок металлического индия полупроводниковой чистоты и газообразного хлора.

Проведенные измерения и расчеты парциальных давлений показали, что степень димеризации трихлорида индия значительна. Например, при  $558^\circ\text{C}$  в паре содержится 57 мол. %  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ . Практически полная диссоциация этих молекул наблюдается лишь при температурах  $\sim 1000^\circ\text{C}$  и молекулярная масса в присутствии избытка  $\text{Cl}_2$  совпадает с теоретической для  $\text{InCl}_3$  (при  $998^\circ\text{C}$  найдено  $M = 222$ ,  $M_{\text{InCl}_3} = 221,1$ ).

На основании полученных данных рассчитаны термодинамические характеристики реакции



$\lg K_2$  [мм рт. ст.] =  $9,837 \pm 0,051 - 6313 \pm 30 / T$  ( $480-988^\circ \text{C}$ ), (2)  $\Delta H_{1000}^\circ = 28,9 \pm 0,1$  ккал/моль,  $\Delta S_{1000}^\circ = 31,8 \pm 0,2$  э.е. С учетом приближенного значения  $\Delta C_p$  реакции (1), равного  $-4$  кал/моль·град, получаем:  $\Delta H_{298}^\circ = 31,7 \pm 0,5$  ккал/моль,  $\Delta S_{298}^\circ = 36,6 \pm 0,7$  э.е. Таким образом, в случае хлоридов элементов III A подгруппы наблюдается немонотонное изменение энергий димеризации.

Статья полностью депонирована в ВИНТИ.

Поступила  
18.XII.1968

УДК 536.422:546.23

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУБЛИМАЦИИ ДВУОКИСИ СЕЛЕНА

*В. И. Сонин, Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко*

Статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром измерено в области  $200-320^\circ \text{C}$  давление насыщенного пара над твердой  $\text{SeO}_2$  (таблица). Измерения проводили как для чистой  $\text{SeO}_2$ , так и в присутствии избытка кислорода и селена. Результаты этих опытов совпали, что подтверждает неустойчивость газообразных  $\text{SeO}_3$  и  $\text{SeO}$  при  $200-320^\circ \text{C}$ . Измерения молекулярного веса в ненасыщенном паре при  $300-1000^\circ \text{C}$  дали значения, практически не отличающиеся от теоретического для  $\text{SeO}_2$ .

Условия опытов	$\lg P$ (мм рт. ст.) = = $A - B/T$		$\Delta H^\circ T$ , ккал/моль	$\Delta S^\circ$ э.е.
	A	B		
$\text{SeO}_2$ (чистая)	12,522	5807	26,6	44,1
$\text{SeO}_2 + \text{O}_2$	12,431	5687	26,0	43,7
$\text{SeO}_2 + \text{O}_2$	12,382	5688	26,0	43,5
$\text{SeO}_2 + \text{Se}$	12,313	5636	25,8	43,2

Усредненное уравнение для давления насыщенного пара над твердой  $\text{SeO}_2$  имеет вид

$$\lg P [\text{мм рт. ст.}] = 12,412 \pm 0,079 - 5705 \pm 64 / T,$$

отсюда  $\Delta H_{530}^\circ = 26,1 \pm 0,3$  ккал/моль и  $\Delta S_{530}^\circ = 43,6 \pm 0,4$  э.е. С учетом  $\Delta C_p = -5$  кал/моль·град получаем уравнение, справедливое в более широком температурном интервале.

$$\lg P [\text{мм рт. ст.}] = 20,324 \pm 0,079 - 6284 \pm 64 / T - 2,5 \lg T,$$

отсюда температура, при которой давление достигает 1 атм, равна  $326^\circ \text{C}$ ,  $\Delta H_{298}^\circ = 27,3 \pm 0,3$  ккал/моль,  $\Delta S_{298}^\circ = 46,5 \pm 0,4$  э.е. Используя табличные значения  $\Delta H_{298}^\circ(\text{SeO}_2)$  и  $S_{298}^\circ(\text{SeO}_2)$ , получаем  $\Delta H_{298}^\circ(\text{SeO}_2) = -26,6 \pm 0,8$  ккал/моль и  $S_{298}^\circ(\text{SeO}_2) = 16,8 \pm 0,5$  э.е.

Статья полностью депонирована в ВИНТИ.

Поступила  
18.XII.1968

УДК 542.65

## ГОРИЗОНТАЛЬНАЯ НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ $\text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

*А. Н. Киргинцев, И. И. Горбачева*

Направленную кристаллизацию осуществляли без затравки на установке и по методике, описанной в работе [1], с перемешиванием и без перемешивания расплава; опыты проводили в области кристаллизации нитрата калия. Получаемые кривые распределения обрабатывали интегральным методом [2].